

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59949

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/10	L J E			
67/04	L P B			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-216738

(22)出願日 平成6年(1994)8月19日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 藤本 雅治

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 下井 洋子

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54)【発明の名称】 加水分解性に優れた樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 成形性および機械的強度が良好であり、かつ加水分解性に優れた樹脂組成物の提供。

【構成】 (A)重量平均分子量Mw50000~500000のポリ(メタ)アクリレート30~90重量部と、(B)重量平均分子量Mw1000~500000の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体70~10重量部とからなる(ただし、(A)成分と(B)成分の合計量は100重量部)。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重量平均分子量Mw50000～500000のポリ(メタ)アクリレート30～90重量部と、(B) 重量平均分子量Mw1000～500000の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体70～10重量部とからなる(ただし、(A)成分と(B)成分の合計量は100重量部)加水分解性に優れた樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリ(メタ)アクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどの汎用プラスチックは、軽量で安価、加工性に優れているために、多くの用途、例えば容器、フィルム、包装材料、糸などの製品を得るのに大量に使用されている。

【0003】しかしこれらのプラスチック製品は、腐食しない、分解しないというプラスチックの特性から、自然の環境においては極めて安定であり、長期間にわたってその強度を維持するため、不要時には焼却もしくは埋設による廃棄処理が行われている。従ってプラスチックの使用量の増大に伴い、大都市周辺では埋設する土地の不足が深刻な問題となり、また焼却するにおいては発生するガスのために大気汚染が問題となる。

【0004】そこで近年、上記の対策の一つとして、生分解ポリマーに対する関心が高まってきている。特に、乳酸は自然界に多く分布し、その重合体は水の存在下で比較的容易に加水分解を受け、また生体内でも加水分解され吸収されることから、生分解する合成高分子材料として注目されている。

【0005】しかし、従来行われてきた脱水重縮合では分子量が上らず成形品の強度的な面で実用的なものではない。従って、高分子量のポリ乳酸を得るためには環状二量体を經由する方法が用いられている(Polymer, 20(12), 1459(1979)等)。しかしこの方法では、安価にポリマーを製造することが困難であり、医療等の特殊分野で主に使用されているのみで汎用ポリマーの代替品となっていないのが現状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記した如き状況に鑑み、鋭意研究を進めた結果、ポリ(メタ)アクリレートに特定分子量の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体を配合することにより、加水分解によって分解し得る汎用性のアクリル樹脂が得られることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、(A)重量平均分子量Mw50000～500000のポリ(メタ)アクリレート30～90重量部と、(B)重量

2

平均分子量Mw1000～500000の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体70～10重量部とからなる(ただし、(A)成分と(B)成分の合計量は100重量部)加水分解性に優れた樹脂組成物にある。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明において用いられるポリ(メタ)アクリレート(A)は、アクリレートおよびメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体を構成単位とするものである。ポリ(メタ)アクリレート(A)を構成するに使用されるアクリレートおよびメタクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、シアノブチルアクリレートなどのアクリレート；およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのメタクリレートが挙げられる。

【0009】本発明における好ましいポリ(メタ)アクリレート(A)としては、ポリメチルメタクリレートおよびメチルメタクリレート70重量%以上と30重量%以下の他のビニル系単量体とからなるメチルメタクリレート系共重合体が挙げられる。メチルメタクリレート系共重合体を用いる場合の好ましい例としてはメチルメタクリレート70～99.5重量%とアルキルアクリレート30～0.5重量%からなる共重合体であり、さらに好ましい例としてはメチルメタクリレート70～98重量%とアルキルアクリレート30～2重量%とからなる共重合体である。メチルメタクリレート系共重合体におけるアルキルアクリレートの上記量の共重合は、得られる共重合体の流動性を向上させるとともに、成形温度を低下させ、これにより(B)成分である $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体の熱劣化を抑制する効果をもたらす。

【0010】メチルメタクリレート系共重合体を得るのに使用される他のビニル系単量体の例としては、メチルメタクリレート以外の上記したアクリレートおよびメタクリレートのほか、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上が使用できる。

【0011】本発明で用いられるポリ(メタ)アクリレート(A)は、重量平均分子量Mwが50000～500000であることが必要であり、好ましくは50000～300000、より好ましくは100000～200000である。重量平均分子量Mwが50000未満では成形品の強度が低下し、一方、重量平均分子量Mwが50000を超えると成形時の流動性が低下するようになる。ポリ(メタ)アクリレートの重量平均分子量Mwが100000～200000である場合に、流動性が良好で、かつ十分な機械強度を有する成形品を得ることができる。

3

【0012】ポリ(メタ)アクリレート(A)は、公知の重合方法、例えば懸濁、塊状、溶液、乳化などの方法を用いることにより得ることができる。

【0013】次に本発明において用いる $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステルを直接脱水縮合することによって得られたものでもよいし、ラクチドまたはグリコライドや $\epsilon$ -カプロラクトンあるいはそれらを開環重合して得られたものでもよい。またそれらを高温下のエステル交換反応によって合成した共重合体でもよい。また不斉炭素を有するものは、D体、L体、ラセミ体のいずれでもよい。

【0014】 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)を得るのに用いられる $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステルは、1分子中にカルボキシ基-COOHとアルコール性水酸基-OHを有する化合物またはそのアルキルエステルである。 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸またはそのエステルの例としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルグリコレート、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を併用して用いられる。

【0015】 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)の分子量は、重量平均分子量Mwで1000~50000の範囲であることが必要である。重量平均分子量Mwが1000未満では組成物から得られる成形品の強度が充分でなく、一方、重量平均分子量Mwが50000を超えると熔融粘度が高く加工性が低下する。好ましい重量平均分子量Mwは1000~30000の範囲である。

【0016】本発明におけるポリ(メタ)アクリレート(A)と $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)との配合割合は、ポリ(メタ)アクリレート(A)30~90重量部に対して、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)70~10重量部である(合計100重量部)。ポリ(メタ)アクリレート(A)の配合量が30重量部未満では得られる成形品の強度が低下し、一方、配合量が90重量部を超えると加水分解性が低下する。好ましい配合割合は、ポリ(メタ)アクリレート(A)50~80重量部に対して $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)50~20重量部の範囲である。

【0017】本発明の樹脂組成物を得るに当たってのポリ(メタ)アクリレート(A)と $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)との配合法については特に限定されないが、好ましい方法としては、例えばポリ(メタ)アクリレート(A)と $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)をブレンドした後、押出機を用いて熔融混練してペレット化する方法が挙げられる。

【0018】本発明の樹脂組成物においては、必要に応じて、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、ブルー

4

イング剤、顔料、帯電防止剤、防曇剤などの各種の添加剤を配合することができる。

【0019】以上の構成からなる本発明の樹脂組成物には、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体が配合されているためエステル結合の開裂などにより、容易に加水分解を起すという特性を有する。

【0020】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何等制限されるものではない。例中の「部」は「重量部」を表わす。また、例中における性能評価は次に示す方法で行った。

(1) 重量平均分子量Mw

ゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)により常法に従って測定した。

(2) 色調

射出成形板について肉眼判定した。

(3) 引張強度

ASTM D638に準拠して測定した。

(4) 加水分解性試験

フィルム状試験片を作成し、35℃のホウ酸緩衝液(pH9.1)中に浸漬し、加水分解を行った。加水分解前後のフィルムの重量減少率により加水分解性を評価した。

【0021】参考例

$\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)の製造

(1) B-1: L-ラクチドを酢酸エチルで2回再結晶して精製した。次いで表面をシラン処理したガラス製アンブルにL-ラクチド、ラウリルアルコールおよび触媒としてオクチル酸錫を仕込み、容器内を減圧脱気した後封管した。200℃で3時間反応させた後、生成物をクロロホルムに加えてポリマーを沈澱させ回収した。得られたポリ乳酸の重量平均分子量Mwは、8000であった。

【0022】(2) B-2: 冷却器、攪拌器および窒素導入管を備えた5リットルのフラスコに、L-乳酸(90重量%水溶液)3kgを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら180℃で4時間脱水反応させた後、真空ポンプにて徐々に20mmHgまで減圧し、更に2時間脱水反応させた。得られたポリ乳酸の重量平均分子量Mwは5000であった。

【0023】(3) B-3: 減圧操作を行わなかった以外は参考例B-2と全く同様な操作をくり返して乳酸の脱水反応を行った。得られたポリ乳酸の重量平均分子量Mwは800であった。

【0024】実施例1

ポリ(メタ)アクリレート(A)成分である10重量%のメチルアクリレートを含むメチルメタクリレート系共重合体(重量平均分子量Mw120000)80部と、上記参考例B-1で得た $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合

体(B)成分であるポリ乳酸(重合平均分子量 $M_w$ 80000)20部との混合物を、バレル温度を190℃に設定したバレル付二軸押出機に投入し、熔融混練しながら1mmHgの圧力下において揮発成分を除去して押出し、ペレット化された樹脂組成物を得た。次いでこの樹脂組成物を、東芝機械(株)製、IS-30型射出成形機とASTMで規定する試験片用金型を用いて射出成形を行い、試験片を作製した。得られた試験片についての評価結果を表1に示す。また上記樹脂組成物を塩化メチレンに溶解してキャストし、室温にて溶媒を蒸発させてフィルムを作り、さらに減圧下、50℃にて24時間乾燥して、残存した溶媒が完全に除去されたフィルムを\*

\*得た。次いでこのフィルムを用いて加水分解性試験を行った。得られた結果は表1に示す。

【0025】実施例2~4, 比較例1~4

ポリ(メタ)アクリレート(A)成分と $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸重合体(B)成分とを、表1に示すように種類と量を変更した以外は実施例と同様の方法で樹脂組成物を製造し、実施例1と同様に評価した。得られた評価結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明の樹脂組成物は成形性と機械的強度が良好であり、加水分解性も優れていることが判る。

【0026】

【表1】

	ポリ(メタ)アクリレート(A)			α-ヒドロキシカルボン酸重合体(B)			成 形 温 度 (℃)	評 価 結 果				
	種類	重量平均分子量 (Mw)	配合量 (部)	種 類	重量平均分子量 (Mw)	配合量 (部)		成形性	色調	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	加水分解性試験(N)	
											30日	180日
実施例 1	MMA 共重合体	120000	80	B-1	80000	20	190	良 好	透明	720	1.5	15.1
実施例 2	MMA 重合体	120000	80	B-1	80000	20	210	良 好	黄色 透明	700	1.3	15.2
実施例 3	MMA 共重合体	120000	80	B-2	5000	20	190	良 好	透明	670	9.6	18.3
実施例 4	MMA 共重合体	120000	35	B-1	80000	65	190	良 好	透明	610	19.7	フィルム崩壊のため 評 価 不 能
比較例 1	MMA 共重合体	120000	100	-	-	-	190	良 好	透明	720	0	0.01
比較例 2	MMA 共重合体	20000	80	B-1	80000	20	190	良 好	透明	210	2.1	16.1
比較例 3	MMA 共重合体	120000	80	B-3	800	20	190	良 好	透明	500	12.4	19.6
比較例 4	MMA 共重合体	120000	10	B-1	80000	90	190	良 好	透明	470	25.9	フィルム崩壊のため 評 価 不 能

表中の略記号 MMA共重合体:メチルアクリレート10重量%含有メチルメタクリレート系共重合体  
MMA重合体:メチルメタクリレート重合体

【0027】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、加水分解性に優れているために、生分解性プラスチックとして極めて有用である。また、本発明の樹脂組成物は加水分解性を有するために、従来のプラスチックのように埋設または焼

却することなく容易に廃棄処理ができ、環境汚染問題が解消できる。また、本発明の樹脂組成物は、良好な成形性と機械的強度を有するので包装材料、フィルム、容器等の用途に用いられる製品を得るのに有用である。